

W 2301-01

**THERMOPLASTIC COMPOSITION CONTAINING COMPATIBILIZED
POLYPHENYLENE ETHER/POLYAMIDE BASE RESIN AND CONDUCTIVE
CARBON BLACK****Publication number:** JP8048869**Publication date:** 1996-02-20**Inventor:** FORTUYN JOHANNES EVERARDUS (NL);
LOHMEIJER JOHANNES HUBERTUS (NL);
WAGENAAR JAN (NL)**Applicant:** GEN ELECTRIC (US)**Classification:****- international:** *C08K3/04; C08K5/09; C08K7/02; C08L71/00;
C08L71/12; C08L77/00; C08L77/02; C08L77/06;
H01B1/24; C08K3/00; C08K5/00; C08K7/00;
C08L71/00; C08L77/00; H01B1/24; (IPC1-7):
C08L71/12; C08K3/04; C08K5/09; C08K7/02;
C08L71/12; C08L77/00; C08L23/02; C08L71/12;
C08L77/00***- european:** *C08L71/12C; C08L77/00; C08L77/02; C08L77/06;
H01B1/24***Application number:** JP19950126938 19950526**Priority number(s):** EP19940108412 19940601**Also published as:**

EP0685527 (A1)

EP0685527 (B1)

Report a data error here

Abstract not available for JP8048869

Abstract of corresponding document: **EP0685527**

The present invention deals with a thermoplastic composition comprising (a) a compatibilized polyphenylene ether-polyamide base resin, and (b) 1-7 parts by weight per 100 parts by weight of (a) of an electroconductive carbon black, with an Izod notched impact strength of more than 15 kJ/m² and a volume resistivity of less than 10⁶ Ohm.cm. The compositions of the invention are suitable for molding objects which can easily be painted by an electrostatic coating process. The invention further provides a process for the preparation of the composition of the invention comprising at least two steps. In the first step the base resin is formed. In a further step the carbon black is incorporated in the base resin. The invention further relates to articles formed out of the composition of the invention and to such articles which have been painted by an electrostatic coating process.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-48869

(43) 公開日 平成8年(1996)2月20日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 71/12	L Q P			
	L Q N			
C 0 8 K 3/04	K K Q			
5/09	K K V			
7/02	K L C			

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平7-126938	(71) 出願人	390041542 ゼネラル・エレクトリック・カンパニイ GENERAL ELECTRIC CO MPANY アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スケーネクタディ、リバーロード、1番
(22) 出願日	平成7年(1995)5月26日	(72) 発明者	ヨハニス・エベラルダス・フォーチュイン オランダ、4621、ジーディー・ベルゲン・オブ・ズーム、カンパーフォエリーストラット、21番
(31) 優先権主張番号	9 4 1 0 8 4 1 2 : 1	(74) 代理人	弁理士 生沼 徳二
(32) 優先日	1994年6月1日		
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 相溶化されたポリフェニレンエーテル・ポリアミドベース樹脂および導電性のカーボンブラックを含む熱可塑性組成物

(57) 【要約】

【目的】 相溶化されたポリフェニレンエーテル・ポリアミドベース樹脂組成物において、低めの導電性カーボンブラック濃度で所望の抵抗率の値を得る。

【構成】 本発明は、(a) 相溶化されたポリフェニレンエーテル・ポリアミドベース樹脂、および (b)

(a) の100重量部当たり1~7重量部の導電性カーボンブラックからなり、アイゾットノッチ付き衝撃強さが15 kJ/m² より大きく、体積抵抗率が10⁶ オーム・cmより小さい熱可塑性組成物に関する。本発明はさらに、本発明の組成物を製造するために少なくとも2つの工程からなる方法を提供する。最初の工程ではベース樹脂を形成する。次の工程ではそのベース樹脂中にカーボンブラックを配合する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 相溶化されたポリフェニレンエーテル・ポリアミドベース樹脂、および (b) (a) の100重量部に付き1〜7重量部の導電性カーボンブラックを含み、アイゾットノッチ付き衝撃強さが 15 kJ/m^2 より大きく (ISO 180/1Aに従って測定)、体積抵抗率が 10^6 オーム・cm未満である (ダンベルバーとしてISO 294に記載されているようにして成形した試験片の両端を折り取って長さ約70mmとし、両端の破断面に銀塗料を塗布し、抵抗率を電気マルチメーターによって銀塗布面間で測定することによりISO 3167に従って多目的試験片タイプAの狭い平行部分で測定) 熱可塑性組成物。

【請求項2】 ISO 1133に従って1500/秒、282℃で測定した熔融粘度が260 Pa・s未満である、請求項1記載の組成物。

【請求項3】 相溶化されたベース樹脂 (a) が、ポリフェニレンエーテル樹脂 (a1) およびポリアミド樹脂 (a2) の合計重量を基準にして10〜90重量%の (a1) および90〜10重量%の (a2) からなる、請求項1記載の組成物。

【請求項4】 無水マレイン酸、フマル酸、クエン酸、リンゴ酸、ならびに、ポリフェニレンエーテルとトリメリト酸無水物酸塩化物との反応生成物およびポリフェニレンエーテルと無水マレイン酸またはフマル酸との反応生成物より成る群の中から選択される相溶化剤を含む、請求項1記載の組成物。

【請求項5】 衝撃強さを改良する試薬を含む、請求項1記載の組成物。

【請求項6】 強化用繊維、安定剤、染料、顔料、ポリオレフィンまたは滑剤のいずれかを添加剤として含む、請求項1記載の組成物。

【請求項7】 (a) 相溶化されたポリフェニレンエーテル・ポリアミドベース樹脂および (b) (a) の100重量部に付き1〜7重量部の導電性カーボンブラックを含む熱可塑性組成物の製造方法であって、(1) 相溶化されたポリフェニレンエーテル・ポリアミドベース樹脂を製造する工程と、(2) 相溶化されたポリフェニレンエーテル・ポリアミドベース樹脂に導電性カーボンブラックを配合する工程とをこの順に含む方法。

【請求項8】 ポリフェニレンエーテル・ポリアミドベース樹脂を少なくとも300℃の高温熔融状態にした後このベース樹脂中に導電性カーボンブラックを配合する、請求項7記載の方法。

【請求項9】 10重量%より多くのカーボンブラックを含むポリアミド・カーボンブラックマスターバッチの形態のカーボンブラックをポリフェニレンエーテル・ポリアミドベース樹脂に配合する、請求項7記載の方法。

【請求項10】 第一の混和工程で相溶化されたポリフェニレンエーテル・ポリアミドベース樹脂を混和し、得

られたベース樹脂を第二の混和工程で導電性カーボンブラックと共に混和する、請求項7記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、(a) 相溶化されたポリフェニレンエーテル・ポリアミドベース樹脂、および (b) (a) の100重量部に付き1〜7重量部の導電性カーボンブラックを含み、アイゾットノッチ付き衝撃強さが 15 kJ/m^2 より大きく (ISO 180/1Aに従って測定)、体積抵抗率が 10^6 オーム・cm未満である (ダンベルバーとしてISO 294に記載されているようにして成形した試験片の両端を折り取って長さ約70mmとし、両端の破断面に銀塗料を塗布し、抵抗率を電気マルチメーターによって銀塗布面間で測定することによりISO 3167に従って多目的試験片タイプAの狭い平行部分で測定) 熱可塑性組成物に係る。

【0002】さらに特定すると、本発明の組成物は体積抵抗率が 5×10^5 オーム・cm未満、最も好ましくは $5 \times 10^4 \sim 5 \times 10^5$ オーム・cmである。導電性カーボンブラックの濃度は2〜5重量部が好ましい。本発明の熱可塑性組成物はさらに別の添加剤を含んでいてもよい。また本発明は、本発明の組成物から形成された物品にも係る。

【0003】さらに本発明は、本発明の熱可塑性組成物の製造方法、物体に静電塗装する方法、およびそのようにして得られる静電塗装された物体に係る。

【0004】

【従来の技術】導電性のカーボンブラックを熱可塑性組成物に配合することは広く知られている。導電性カーボンブラックを添加して、熱可塑性組成物から作成された物体に帯電防止性、さらには導電性を付与することができる。通常これらの添加はそのような物体の表面抵抗率を変化させるだけである。

【0005】特開平4-165939号には、熱可塑性樹脂 (ポリフェニレンエーテルであることもできる) 100部に対してポリアミド0.01〜5部と導電性カーボンブラック0.1〜30部とを添加したブレンドが記載されている。これらのブレンドはアイゾット衝撃強さが4.0 kg・cm/cmであり、SO₂発生率が低い。

【0006】通常、熱可塑性組成物に導電性カーボンブラックを配合すると強度、特に衝撃強さのような機械的特性が低下する。所望の表面抵抗率を得るために必要となることがあるように導電性カーボンブラックの含量を増やすと、機械的特性は通常さらに悪化する。

【0007】

【発明の概要】このたび、相溶化されたポリフェニレンエーテル・ポリアミドベース樹脂組成物において、このような組成物の特定の製法に従えば低めの導電性カーボンブラック濃度で所望の抵抗率の値を得ることが可能で

あるということが判明した。この特定の方法によると、良好な衝撃強さ、良好な流動性および良好な（低い）抵抗率値という独特の組み合わせの性質を有する新規な組成物が得られる。

【0008】本発明の熱可塑性組成物を製造するための本発明の新規な方法は少なくとも次の2つの工程をこの順に含む。

(1) 相溶化されたポリフェニレンエーテル・ポリアミドベース樹脂を製造する工程。

(2) 相溶化されたポリフェニレンエーテル・ポリアミドベース樹脂に導電性カーボンブラックを配合する工程。

【0009】本発明のこの方法により、本発明の組成物を得ることが可能になる。さらに、本方法の利点は、より一定した生産法を得ることが可能なこと、すなわち、製造された組成物の性質、特に体積抵抗率は、すべての加工（プロセス）条件が同じとき、経時的にほとんど変わらない。これと同じ全体組成を有するブレンドを製造するための他の公知方法では体積抵抗率がまったく異なる製品が得られる。

【0010】上に示した方法の二番目の工程では、ポリフェニレンエーテル・ポリアミドベース樹脂を少なくとも300℃の高温溶融状態にした後にそのベース樹脂に導電性カーボンブラックを配合するのが好ましい。導電性カーボンブラックは、そのまま、またはポリマーと導電性カーボンブラックからなるマスターバッチの形態で添加することができる。

【0011】本発明方法の基本的な2つの工程は、2つの混和（コンパウンディング）工程、たとえば2つの押出し工程によって非常に良好に実施することができる。この2つの押出し工程は側部流れ供給口を備えた1つのエクストルーダー内で組み合わせることができる。本発明のひとつの目的は、普通の静電塗装法によって容易に塗装することができる物体を従来の成形法で製造するのに適した、導電性カーボンブラックを含みポリフェニレンエーテル・ポリアミドからなる相溶化されたベース樹脂組成物を提供することである。

【0012】静電塗装に対する適性は、組成物の表面抵抗率よりも体積抵抗率に直接的に関係していることが判明した。表面抵抗率は、静電塗装プロセスに等しく適している組成物に対しても変化し得る。したがって、本発明の組成物を製造する本発明方法では、製造された組成物の体積抵抗率を測定することによってその組成物の静電塗装に対する適性を追跡するのが好ましい。

【0013】同様に、本発明の組成物から作成された物体に静電塗装する方法においては、所定の体積抵抗率、好ましくは $5 \times 10^3 \sim 5 \times 10^5$ オーム・cmの体積抵抗率を有する組成物から作成された物体に塗装するのが好ましい。

【0014】

【発明の詳細な記述】本発明の熱可塑性組成物は少なくとも次の2つの成分を含んでいる。

(A) 相溶化されたポリフェニレンエーテル・ポリアミドベース樹脂。

(B) 特許請求の範囲に示した量の導電性カーボンブラック。

相溶化された成分および組成物は、さらに、衝撃強さを改良する試薬、強化用繊維、安定剤、染料、顔料、ポリオレフィン、滑剤のような通常の添加剤を含んでいてもよい。

【0015】Aの相溶化されたポリフェニレンエーテル・ポリアミドベース樹脂について説明する。相溶化されたポリフェニレンエーテル（a1）とポリアミド（a2）からなる。好ましい量は、（a1）と（a2）の合計重量を基準にして、ポリフェニレンエーテル（a1）が10～90重量%、ポリアミド（a2）が90～10重量%である。ポリアミドが連続相を構成し、相溶化されたベース樹脂（A）の35重量%より多くの量で存在するとさらに好ましい。

【0016】好ましいポリフェニレンエーテル樹脂（PPE）とポリアミド樹脂、ならびにこれらの相溶化された組み合わせを得るための手段について以下に記載する。一般に、ポリアミド成分が全体の組成物中で連続相となるのが望ましく、したがって通常はPPE・ポリアミド組成物全体の少なくとも35重量%がポリアミド成分からなる。

【0017】ポリフェニレンエーテルはポリフェニレンオキサイドといわれることもあるよく知られた一群の化合物である。適切なポリフェニレンエーテルの例とその製法は米国特許第3,306,874号、第3,306,875号、第3,257,357号および第3,257,358号に記載されている。本発明の組成物では、フェノール性の化合物の酸化カップリングによって得られるホモポリマー、コポリマーおよびグラフトコポリマーが包含される。本発明の組成物中にベース樹脂として使用する好ましいポリフェニレンエーテルは2,6-ジメチルフェノールから誘導された単位からなる。また、2,6-ジメチルフェノールと2,3,6-トリメチルフェノールから誘導された単位からなるPPEコポリマーも考えられる。

【0018】特に有用なPPEは25℃のクロロホルム中で測定した固有粘度（I.V.）が約0.10dl/gより大きいポリ（2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル）であろう。I.V.は通常0.25～0.6dl/gである。本発明の実施の際に有用なポリアミド樹脂はナイロンといわれる一群の樹脂であり、アミド基（-CONH-）が存在することが特徴である。ナイロン-6とナイロン-6,6は一般に好ましいポリアミドであり、いろいろな販売元から入手可能である。

しかしながら、ナイロン-4、ナイロン-12、ナイロン-6、10、ナイロン-6,9など、または非晶性ナイロンのような他のポリアミドも特定のポリフェニレンエーテル-ポリアミドの用途には有用であろう。

【0019】ポリアミドはいくつかのよく知られた方法で得ることができる。たとえばナイロン-6はカプロラクタムの重合生成物である。ナイロン-6,6はアジピン酸とヘキサメチレンジアミンの縮合生成物である。有用なポリフェニレンエーテル-ポリアミド熱可塑性プラスチックの用途の多くでは平均分子量が約10,000のナイロン-6,6が特に好ましい。一般に、好ましいポリアミドはASTM試験法D789に従う相対粘度が少なくとも35である。

【0020】本発明の好ましい態様では、組成物の製造の際に相溶化剤を使用し得る。相溶化剤を使用する目的は、一般にポリフェニレンエーテル-ポリアミド樹脂の物理的性質を改良することと、使用するポリアミド成分の割合を多めにできることの二点である。本明細書で使用する「相溶化剤」という表現は、ポリフェニレンエーテル、ポリアミドまたはこれら両者と相互作用する多官能性の化合物を指すものとする。この相互作用は化学的（たとえばグラフト化）であっても、または物理的（たとえば分散相の表面特性の変化）であってもよい。いずれにしても得られるポリフェニレンエーテル-ポリアミド組成物は改良された相溶性を示す。これは特に、衝撃強さ、モールドニットライン強度および/または伸びが高まっていることで示される。本明細書で使用する「相溶化されたポリフェニレンエーテル-ポリアミドベース樹脂」という表現は、上記のような相溶化剤で物理的または化学的に相溶化されている組成物と、米国特許第3,379,792号に教示されているように相溶化剤を用いないで物理的に相溶化可能な組成物とを指すものとする。

【0021】本発明の実施の際に使用できるさまざまな相溶化剤の例としては、以下に説明するように、a)液体ジエンポリマー、b)エポキシ化合物、c)酸化ポリオレフィンワックス、d)キノン類、e)オルガノシラン化合物、および、f)多官能性化合物がある。本発明で使用するのに適した液体ジエンポリマー(a)としては、共役ジエンのホモポリマー、ならびに共役ジエンと、他の共役ジエン、ビニルモノマー（たとえばスチレンおよび α -メチルスチレン）、オレフィン（たとえばエチレン、プロピレン、ブテン-1、イソブチレン、ヘキセン-1、オクテン-1およびドデセン-1）、およびこれらの混合物より成る群の中から選択された少なくとも1種のモノマーとのコポリマーがあり、その数平均分子量は150~10,000、好ましくは150~5,000である。これらのホモポリマーおよびコポリマーは、たとえば米国特許第4,054,612号、第3,876,721号および第3,428,699号に

記載の方法によって製造することができる。これらポリマーの中には、特に、ポリブタジエン、ポリイソブレン、ポリ(1,3-ペンタジエン)、ポリ(ブタジエン-イソブレン)、ポリ(スチレン-ブタジエン)、ポリクロロブレン、ポリ(ブタジエン- α -メチルスチレン)、ポリ(ブタジエン-スチレン-イソブレン)、ポリ(ブチレン-ブタジエン)、などがある。

【0022】本発明の実施の際に使用するのに適したエポキシ化合物(b)としては、(1)多価フェノール（たとえばビスフェノール-A、テトラプロモビスフェノール-A、レゾルシノールおよびヒドロキノン）とエピクロロヒドリンを縮合させることによって生成するエポキシ樹脂、(2)多価アルコール（たとえばエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ペンタエリトリトールおよびトリメチロールエタンなど）とエピクロロヒドリンを縮合させることによって生成するエポキシ樹脂、(3)一価のアルコール類と一価のフェノール類のグリシジルエーテル化生成物、たとえばフェニルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテルおよびクレジルグリシジルエーテル、(4)アミノ化合物のグリシジル誘導体、たとえばアニリンのジグリシジル誘導体、ならびに(5)高級オレフィンもしくはシクロアルケンまたは天然の不飽和油（たとえば大豆）のエポキシ化生成物および前記液体ジエンポリマーのエポキシ化生成物がある。

【0023】酸化ポリオレフィンワックス(c)はよく知られており、その説明およびその製法は米国特許第3,822,227号および第3,756,999号ならびにドイツ特許公告第3,047,915号および第2,201,862号に記載されている。一般に、これらはポリオレフィンの酸化または懸濁酸化によって製造される。特に好ましいポリオレフィンワックスは「ヘキスト・ワックス(Hoechst Wachs)」である。

【0024】本発明で使用するのに適したキノン化合物(d)の特徴は、非置換誘導体の分子内に6員の炭素環を少なくとも1個有し、環構造内に少なくとも2個のカルボニル基を有し（これらは両方とも同一の環内にあってもよいし、または2個以上の環がある場合には異なる環内にあってもよい。ただし、これらは単環式キノンの1,2配置または1,4配置に相当する位置を占める）、かつ、環構造内に少なくとも2個の炭素-炭素二重結合をもつ（この炭素-炭素二重結合とカルボニルの炭素-酸素二重結合は環構造内にあって、炭素-炭素二重結合とカルボニルの炭素-酸素二重結合は互いに共役している）ことである。非置換キノン内に2個以上の環が存在する場合、これらの環は縮合でも、非縮合でも、あるいは両者でもよい。非縮合環同士は、直接の炭素-炭素二重結合または $=C-C=$ のような共役不飽和を有する炭化水素基によって結合されていてもよい。

【0025】置換キノンも本発明の範囲内に入る。置換が所望の場合置換度は1から置換可能な水素原子の最大数までとし得る。非置換キノン構造上に存在し得る各種置換基の例としては、ハロゲン、たとえば塩素、臭素、フッ素など、炭化水素基、たとえば分枝または非分枝で飽和または不飽和のアルキル基、アリール基、アルキルアリール基およびシクロアルキル基、およびこれらのハロゲン化された誘導体、ならびに、ヘテロ原子、特に酸素、イオウまたはリンを有する類似の炭化水素基（これらの基はヘテロ原子を介して、たとえば酸素結合によってキノン環に結合する）がある。

【0026】各種キノン類の例としては、1, 2-ベンゾキノン、1, 4-ベンゾキノン、2, 6-ジフェニルキノン、テトラメチルジキノン、2, 2'-ジフェノキノン、4, 4'-ジフェノキノン、1, 2-ナフトキノン、1, 4-ナフトキノン、2, 6-ナフトキノン、クロラニル類、2-クロロ-1, 4-ベンゾキノン、2, 6-ジメチルベンゾキノンなどを挙げることができる。

【0027】相溶化剤として適したオルガノシラン化合物(e)の特徴は、分子内に、(a)酸素結合を介して炭素に結合したケイ素原子を少なくとも1個、および(b)炭素-炭素二重結合または炭素-炭素三重結合および/またはアミン基とメルカプト基より成る群の中から選択された官能基（ただしこれらの官能基は直接ケイ素原子に結合することはない）を少なくとも1個有することである。

【0028】このような化合物でC-O-Si成分は通常ケイ素原子に直接結合したアルコキシ基またはアセトキシ基として存在しており、これらアルコキシ基やアセトキシ基は一般に炭素原子数が15未満であり、ヘテロ原子（たとえば酸素）を含有していてもよい。さらにまた、この化合物中には2個以上のケイ素原子が存在していてもよく、このように多数のケイ素原子が存在する場合それらは酸素結合（たとえばシロキサン）、ケイ素結合または二官能性有機基（たとえばメチレン基やフェニレン基）を介して結合している。

【0029】適切なオルガノシラン化合物の例としては、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、2-(3-シクロヘキサニル)エチルトリメトキシシラン、1, 3-ジビニルテトラエトキシシラン、ビニルトリス-(2-メトキシエトキシ)シラン、5-ビスシクロヘプテニルトリエトキシシランおよび γ -メルカプトプロピルトリメトキシシランがある。

【0030】本発明の実施の際に相溶化剤として使用できる多官能性の化合物(f)には3つのタイプがある。第一のタイプの多官能性化合物は、分子内に、(a)炭素-炭素二重結合または炭素-炭素三重結合と、(b)少なくとも1個のカルボン酸基、酸無水物基、酸ハロゲン化物基、無水物基、酸ハロゲン化物無水物基、酸アミド基、酸エステル基、イミド基、アミノ基またはヒドロ

キシ基とを両方とも有するものである。このような多官能性化合物の例としては、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸、マレイミド、マレイン酸ヒドラジド、ジアミンと無水マレイン酸、マレイン酸、フマル酸などとから得られる反応生成物、ジクロロ無水マレイン酸、マレイン酸アミド、不飽和ジカルボン酸（たとえばアクリル酸、ブテン酸、メタクリル酸、t-エチルアクリル酸、ペンテン酸、デセン酸、ウンデセン酸、ドデセン酸、リノール酸など）、以上の不飽和カルボン酸のエステル、酸アミドまたは無水物、不飽和アルコール（たとえばアルキルアルコール、クロチルアルコール、メチルビニルカルビノール、4-ペンテン-1-オール、1, 4-ヘキサジエン-3-オール、3-ブテン-1, 4-ジオール、2, 5-ジメチル-3-ヘキセン-2, 5-ジオールおよび式C_nH_{2n-3}OH、C_nH_{2n-1}OH、およびC_nH_{2n-9}OH（ただし、nは30までの正の整数）のアルコール類）、以上の不飽和アルコールの-OH基（1個または複数）をNH₂基で置き換えて得られる不飽和アミン、ならびに、官能化されたジエンポリマーおよびコポリマーがある。これらのうち、本発明の組成物用に好ましい相溶化剤のひとつは無水マレイン酸である。このタイプの相溶化剤は本組成物のポリフェニレンエーテルとあらかじめ反応させることが可能である。

【0031】本発明で使用するのに適した第二のグループの多官能性相溶化剤化合物は、(a)式(OR)で表わされる基（式中、Rは水素またはアルキル基、アリール基、アシル基もしくはカルボニルジオキシ基である）と、(b)カルボン酸、酸ハロゲン化物、酸無水物、無水物、酸ハロゲン化物無水物、酸エステル、酸アミド、イミド、アミノおよびこれらの塩の中から選択された同じでも異なってもよい少なくとも2つの基とを両方とも有することで特徴付けられる。このグループの相溶化剤の典型例は、次式で表わされる脂肪族ポリカルボン酸、酸エステルおよび酸アミドである。

【0032】(R^IO), R(COOR^{II}), (CONR^{III}R^{IV}),

ここで、Rは炭素原子が2~20個、好ましくは2~10個で直鎖または分枝鎖の飽和脂肪族炭化水素であり、R^Iは水素または炭素原子1~10個、好ましくは1~6個、最も好ましくは1~4個のアルキル基、アリール基、アシル基もしくはカルボニルジオキシ基より成る群の中から選択され、R^{II}は各々独立して水素または炭素原子1~20個、好ましくは1~10個のアルキル基もしくはアリール基より成る群の中から選択され、R^{III}とR^{IV}は各々独立して水素または炭素原子1~10個、好ましくは1~6個、最も好ましくは1~4個のアルキル基もしくはアリール基より本質的に成る群の中から選択され、mは1に等しく、(n+s)は2以上であり、好ましくは2か3に等しく、nとsは各々が0以上であ

10

20

30

40

50

る。また、(OR^I) はカルボニル基に対して α か β であり、少なくとも2つのカルボニル基は2~6個の炭素原子によって隔てられている。明らかに、R^I、R^{II}、R^{III} およびR^{IV} はこれらの置換基の炭素原子が6個未満の場合アリールにはなり得ない。

【0033】適切なポリカルボン酸を例示すると、たとえば無水物や水和酸などの各種市販形態を含めて、クエン酸、リンゴ酸およびアガリシン酸がある。これらの中でクエン酸は好ましい相溶化剤のひとつである。本発明に有用な酸エステル例としては、たとえば、クエン酸アセチル、およびクエン酸モノステアリルおよび/またはクエン酸ジステアリルなどがある。本発明で有用な適した酸アミドとしては、たとえば、N、N'-ジエチルクエン酸アミド、N-フェニルクエン酸アミド、N-ドデシルクエン酸アミド、N、N'-ジドデシルクエン酸アミドおよびN-ドデシルリンゴ酸がある。特に好ましい誘導体はこれらの塩、たとえばアミンとの塩、そして好ましくはアルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩である。適切な塩の例としては、リンゴ酸カルシウム、クエン酸カルシウム、リンゴ酸カリウムおよびクエン酸カリウムがある。

【0034】本発明で使用するのに適した第三のグループの多官能性相溶化剤化合物の特徴は、分子内に、

(a) 酸ハロゲン化物基、最も好ましくは酸塩化物基と、(b) カルボン酸基、カルボン酸無水物基および酸エステル基または酸アミド基、好ましくはカルボン酸基またはカルボン酸無水物基の少なくとも1個とを両方とも有することである。このグループに入る相溶化剤の例としては、トリメリト酸無水物酸塩化物、クロロホルミルコハク酸無水物、クロロホルミルコハク酸、クロロホルミルグルタル酸無水物、クロロホルミルグルタル酸、クロロアセチルコハク酸無水物、クロロアセチルコハク酸、トリメリト酸塩化物およびクロロアセチルグルタル酸を挙げることができる。これらの中でトリメリト酸無水物酸塩化物が好ましい。さらに、このグループの相溶化剤はポリフェニレンエーテルの少なくとも一部分とあらかじめ反応させることによって相溶化剤をPPE-官能化コンパウンドとして使用するの特に好ましい。

【0035】上記相溶化剤は各々米国特許第4,315,086号および第4,642,358号ならびに欧州特許出願第04640号に詳細に記載されている。上記相溶化剤は単独で使用してもよいし、あるいはそれらを任意に組み合わせて使用してもよい。さらに、これらはメルトブレンドに直接添加してもよいし、あるいはポリフェニレンエーテルもしくはポリアミドのいずれか一方もしくは両方または本発明の組成物の製造の際に使用する他の樹脂状材料とあらかじめ混和してもよい。上記相溶化剤の多く、特に多官能性化合物で、相溶化剤の少なくとも一部分をポリフェニレンエーテルの全部または一部とあらかじめ混和した場合に相溶性がさらに改良さ

れることが分かった。このような予備混和によると相溶化剤がポリマーと反応する結果すでに述べたようにそのポリマーを官能化するものと考えられる。たとえば、ポリフェニレンオキサイドをトリメリト酸無水物酸塩化物とあらかじめ反応させて無水物で官能化されたポリフェニレンエーテルを形成することができ、こうすると、官能化されてないエーテルと比べてポリアミドとの相溶性が改良される。

【0036】本発明の組成物の製造の際に相溶化剤を使用する場合、その初期使用量は選択される特定の相溶化剤およびそれを添加する個々のポリマー系に依存する。本発明の組成物中にはその他公知の相溶系のいずれも使用可能である。他の系はたとえば米国特許第4,866,114号に記載されている。本発明の熱可塑性樹脂の望ましい特性が耐薬品性である場合、ポリアミド樹脂が本発明の樹脂組成物の連続相を形成することが普通必要である。したがって、ポリアミド相が不連続となる転相を避けるために、本発明の好ましい組成物はベース樹脂組成物全体の約35重量%以上の量のポリアミド樹脂を含む。

【0037】本発明の組成物中には1種以上の耐衝撃性改良剤を配合することが可能である。ポリフェニレンエーテル、ポリアミドまたはポリフェニレンエーテルとポリアミドの組み合わせからなる組成物として通常用いられている耐衝撃性改良剤のいずれも使うことができる。特に適切なのはトリブロックコポリマーやジブロックコポリマーのようないわゆるブロックコポリマーである。

【0038】さまざまな量で耐衝撃性改良剤を含む各種の有用なポリフェニレンエーテル-ポリアミド組成物を提供することができる。通常、ポリフェニレンエーテル成分とポリアミド成分の合計100部に対して1~30重量部の耐衝撃性改良剤を使用すると改良された特性、特にプラスチックの延性挙動に関して改良された特性が顕著である。

【0039】本発明の組成物中に使用できるジブロックコポリマーゴム添加剤またはトリブロックコポリマーゴム添加剤は、1個か2個のアルケニル芳香族ブロック(通常スチレンブロック)とゴムブロック(たとえば部分的に水素化されていてもよいブタジエンブロック)とからなる熱可塑性ゴムである。本発明の熱可塑性組成物はガラス繊維またはタルクのような充填材を含んでもよい。

【0040】さらに本発明の組成物は少なくとも1種の難燃剤を含んでもよい。上で述べた特許および特許出願はすべて引用により本明細書に含まれているものとする。

【0041】

【実施例の記載】以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明する。

実施例

相溶化されたポリフェニレンエーテル・ポリアミドブレンドの製造

2, 6-ジメチルフェノールから誘導された固有粘度が40ml/g (25℃のクロロホルム中で測定) のポリフェニレンエーテルとクエン酸を、2種の耐衝撃性改良剤および安定剤と共に、同方向回転二軸式WP28コンパウンダーのスロートへ導入し、このコンパウンダーの下流には粘度数148ml/g (ISO307に従って硫酸中で測定) のポリアミド6, 6を加えた。混和条件は、平均温度が310℃に保たれるようにした。

【0042】このブレンドの全体組成は、約36重量%がポリフェニレンエーテル、約0.7重量%がクエン酸、約48重量%がポリアミド6, 6、約8重量%が第一のブロックコポリマー、すなわちエラストマーブロックとして飽和オレフィンゴム(エチレン/プロピレン)をもち、第二のブロックとして熱可塑性ポリマー(スチレン)をもっているジブロックコポリマー、約7重量%が第二のブロックコポリマー、すなわちエラストマー性の中央ブロックとして飽和オレフィンゴム(エチレン/プロピレン)をもち、他のブロックとして熱可塑性ポリマー(スチレン)をもっているトリブロックコポリマー、そして0.06重量%が無機ヨウ素系安定剤であった。

【0043】比較実験1および2

最初の実験では上記のようにして相溶化されたポリフェニレンエーテル・ポリアミドブレンドを製造した。第二*

表 A

特 性

アイゾットノッチ付き衝撃kJ/m²
 熔融粘度1500/秒、282℃(Pa.)
 体積抵抗率オーム・cm

このばらつきはほとんど同一の押出し条件で行なった10回の実験で見られた。

これから分かるように、アイゾットノッチ付き衝撃強さは3.5重量%の導電性カーボンブラックを添加すると大きく低下する。熔融粘度は、多くの用途にとって高過ぎる値にまで増大する。さらに、常に一定した体積抵抗率の値を得ることは困難である。

本発明による実験(第四の実験)およびさらに別の比較実験(第三の実験)

第三の実験(比較)では導電性のカーボンブラックをポリアミドと共にコンパウンダーに加えた。その他の条件と成分はすべて第一の実験と同じであった。

※

表 B

実験1	実験3	実験4
比較	比較	本発明
	導電性カーボ	第二押出で導

*の実験では、導電性カーボンブラック[アクゾ(AKZO)製EC600JD]を約3.5重量%含む同様な組成物を製造した。この後者の組成物は上記と同様にして製造したが、エクストルuderのスロート部へポリフェニレンエーテルと共にカーボンブラックを加えた点だけが違っていた。

【0044】押出された物質をペレット化した。この相溶化されたポリフェニレンエーテル・ポリアミド樹脂ブレンドのカーボンブラックを含むものと含まないものについて、熔融粘度(ISO1133)、アイゾット(Izod)ノッチ付き衝撃強さ(ISO180/1A)、および体積抵抗率を測定した。実験はすべてほぼ同一の条件下で7回繰り返した。

【0045】体積抵抗率の測定は、ISO3167に従い、射出成形した多目的試験片の狭い平行部分で行なった。この試験片は、射出成形機(バレル温度280℃、金型温度80℃、通常の射出スピード)を用いてダンベルバーとしてISO294の記載の如く成形した。この試験片の両端を折り取って均一な断面積10×4mm、長さ約70mmで両端に破断面をもつ部分を得た。この両端の破断面に銀塗料を塗布し、電気マルチメーターを用いて両方の破断面間で体積抵抗率を測定した。折り取った試片の長さは約70mmであった。ナイフで切り取ったり鋸で切り取ったりして得られた表面ではなくて破断した面を使用することは重要である。

【0046】結果を次の表Aに示す。

実験 1	実験 2
導電性カーボン ブラックなし	導電性カーボンブラ ック約3.5重量%
50	5
230	300
10 ¹¹ 以上	10 ⁵ ~10 ⁹

※【0047】第四の実験(本発明による)では、まず最初に、第一の実験について記載したようにしてかつ同様な組成で導電性カーボンブラックを含まない組成物を製造した。こうして得られた組成物をペレット化した。このペレットを再度コンパウンダーに導入した。この二度目にコンパウンダーを通す間、コンパウンダー内で組成物の温度が約300℃に達するところにある下流側フィーダーを介して導電性カーボンブラックを導入した。実験はすべてほとんど同じ条件下で数回繰り返した。

【0048】得られた結果を(前記第一の実験の結果と合わせて)次の表Bに記載する。

特 性	導電性カーボ ンブラック	ンブラック 3.5重量% 添加(乾式)	電性カーボン ブラック 3.0 重量%添加
アイゾットノッチ付き衝撃 (kJ/m^2)	なし	15	20
融融粘度(Pa.)	230	300	250
1500/秒、282℃			
体積抵抗率 $\Omega \cdot \text{cm}$	10^{11} 以上	$10^4 \sim 10^9$	$10^4 \sim 10^9$

このばらつきはほとんど同一の押出し条件で行なった少なくとも15回のバッチで見られた。

表Bから分かるように、本発明(第四の実験)の組成物の衝撃強さは、第三の実験(比較)のカーボンブラックを含む組成物の衝撃強さより良好である。本発明の組成物ではバッチ毎の体積抵抗率のばらつきが第三の実験の組成物で見られた値と比較してずっと小さい(ほとんど無視できる)。第四の実験で融融粘度は適度な値であり、第三の実験の値よりはずっと良好である。

【0049】さらに注目すべきことに、(本発明の)方法によると、比較例の導電性カーボンブラックの3.5重量%より少ない3.0重量%という濃度の導電性カーボンブラックで、より低い体積抵抗率を有する製品が得られる。第三の実験は第四の実験の条件とは少しだけ違う条件で行なった。第三の実験では相溶化されたポリフェニレンエーテル-ポリアミドブレンドの製造が完了する前にカーボンブラックを添加したが、第四の実験ではこのブレンドの製造後に添加した。この小さな差の結 *

* 果、上記のように得られたブレンドの性質が異なっているものである。

【0050】 静電塗装

本発明の方法によって、体積抵抗率の値が異なるいくつかの組成物を製造した。これは、導電性カーボンブラックの濃度を変えることで可能である。製造した組成物からディスク(直径101mm、厚さ3.2mm)を成形した。同じ体積抵抗率のディスクでも表面値が異なることもある。従来の静電スプレーコーティングによる塗装に対するこれらディスクの適性を検討したところ、同じ体積抵抗率のディスクは表面抵抗率には関係なく等しい良好な適性をもっていることが判明した。逆に、表面抵抗率が同じでも体積抵抗率が異なるディスクは静電スプレーコーティングに対する適性が異なっていた。この知見により、表面抵抗率ではなくむしろ体積抵抗率をコントロールすることによって、静電スプレーコーティングを良好に調節することが可能になった。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶ C 08 L 77/00	識別記号 L Q S L Q V	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
// (C 08 L 71/12 77:00 23:02)				
(72) 発明者 ヨハンヌ・ヒューベルタス・ガブリエル・ エム・ローメイヤー オランダ、4631、エイッチシー、ホーゲル ハイド、ロレンツストラット、3番		(72) 発明者 ジャン・ワゲナー オランダ、4613、ジーゼット、ベルゲン・ オブ・ズーム、ホエフィジャー、32番		